

ویژگی‌های اپتیکی و ساختاری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی اکسید گرافین در اثر عملیات حرارتی

مسعود ترکمن و رضا رسولی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان

پست الکترونیکی: r_rasuli@znu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۳/۲۷؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۹/۰۴)

چکیده

در این مقاله اکسید گرافین نشان‌دار شده با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم مورد مطالعه قرار گرفته است. به منظور تولید این نانوماده، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم هم‌زمان با تولید به وسیله قوس الکتریکی، روی ورقه‌های اکسید گرافین تثبیت شدند. ورقه‌های اکسید گرافین به روش شیمیایی از طریق اکسیداسیون گرافیت طبیعی و سپس ورقه ورقه کردن آن با شوک مکانیکی تهیه شدند. نانومواد به دست آمده در دماهای $450-900^{\circ}\text{C}$ پخت شدند. بررسی مورفولوژی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری نشان داد نانوذرات روی ورقه‌های اکسید گرافین تثبیت شده‌اند. اندازه‌گیری گاف نواری اپتیکی با ترسیم تاک طیف‌های مرئی - فرابنفش نشان داد که گاف نواری اپتیکی نانوماده تولید شده با افزایش دمای پخت ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد و کمترین گاف نواری با مقدار $2/2$ الکترون ولت مربوط به دمای پخت 600°C است. همچنین طرح‌های پراش پرتو ایکس مشخص کرد ساختار بلوری نانوذرات مخلوط آناتاز و روتایل است که در دماهای مختلف نسبت دو فاز تغییر می‌کند و اندازه بلورک‌های مربوط به فاز آناتاز همواره کوچک‌تر از روتایل است.

واژه‌های کلیدی: اکسید گرافین، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، فوتوکاتالیستی، تخلیه قوس الکتریکی، گاف نواری اپتیکی

۱. مقدمه

اکسید گرافین یکی از مشتقات گرافین است که گروه‌های عاملی مختلفی مانند گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی روی آن قرار گرفته است [۱]. اکسید گرافین پتانسیل‌های فراوانی برای کاربرد در ادوات نانوفناوری مانند صنایع الکترونیک [۲]، فیلترها [۳] و ادوات ذخیره انرژی [۴] دارد. کاربردهای گسترده اکسید گرافین در سال‌های اخیر با توجه به

ویژگی‌های منحصر به فرد آن مانند نسبت سطح به حجم زیاد در کنار ساختار دوبعدی، آن را به عنوان پایه کاتالیست مطرح کرده است [۵ و ۶]. به منظور بهبود ویژگی فوتوکاتالیستی، نانوذرات کاتالیست مختلفی در بستر گرافین و مشتقات آن مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در گزارش‌های اخیر نشان داده شده است که قرار گرفتن نانوذرات طلا بر بستر اکسید گرافین می‌تواند کاتالیست مناسبی جهت برهم‌کنش اسفالتین^۱ ایجاد کند [۵].

۱. Asphaltene

۲. مواد و روش‌ها

اکسید گرافین از روش هامرز که بر پایه اکسیداسیون گرافیت است، تولید شد [۱۹، ۲۳ و ۲۴]. در این فرایند ابتدا سولفوریک اسید به پودر گرافیت اضافه شد و سپس پرمنگنات پتاسیم به محلول افزوده شد. در گام بعد محلول با اضافه کردن آب، رقیق شد. به منظور حذف پرمنگنات، هیدروژن پراکسید به محلول اضافه شد. در مرحله بعد، محلول حاصل با سرعت زویه‌ای ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد تا اکسید گرافیت جداسازی شود. در نهایت با استفاده از شوک امواج فراصوت اکسید گرافیت به اکسید گرافین تبدیل شد.

جهت تولید نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم از روش تخلیه قوس الکتریکی بین مفتول‌های فلزی تیتانیوم با خلوص ۹۹/۸٪ استفاده شد [۲۵]. نانو ذرات تیتانیوم، با برقراری قوس الکتریکی، از الکترودهای تیتانیوم کنده شده و در دمای بالا در حضور اکسیژن اکسید می‌شوند. به منظور تولید گرافین آراسته با دی‌اکسید تیتانیوم ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر از اکسید گرافین سنتز شده را با ۶۰۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه به حجم رسانیده و به عنوان محیط آبی برقراری قوس الکتریکی مورد استفاده قرار می‌دهیم. با برقراری قوس الکتریکی نانو ذرات تیتانیوم هم‌زمان با تولید ضمن اکسید شدن روی نانو صفحات اکسید گرافین نشسته و با آن پیوند می‌دهند [۱۸].

به منظور سنجیدن خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تولید شده از آزمون تخریب نوری^۱ رنگ استفاده شد. بدین منظور ۲۵ میلی‌لیتر از محلول رنگدانه‌ی رودامین^۲ با غلظت ۲/۴ ppm را در یک بشر ریخته و ۲ میلی‌گرم از ماده فوتوکاتالیست را در تاریکی به آن اضافه می‌کنیم. سپس محلول حاوی ماده فوتوکاتالیست را به مدت ۱۰ دقیقه در تاریکی در حمام فراصوت قرار داده می‌شود. اولین نمونه برداری با حجم ۳ میلی‌لیتر انجام می‌شود و بدون این که نوری به نمونه برسد ماده فوتوکاتالیست با سانتریفیوژ از محلول جدا می‌شود. در ادامه محلول زیر تابش نور مرئی لامپ زنون با توان ۵۵ وات قرار

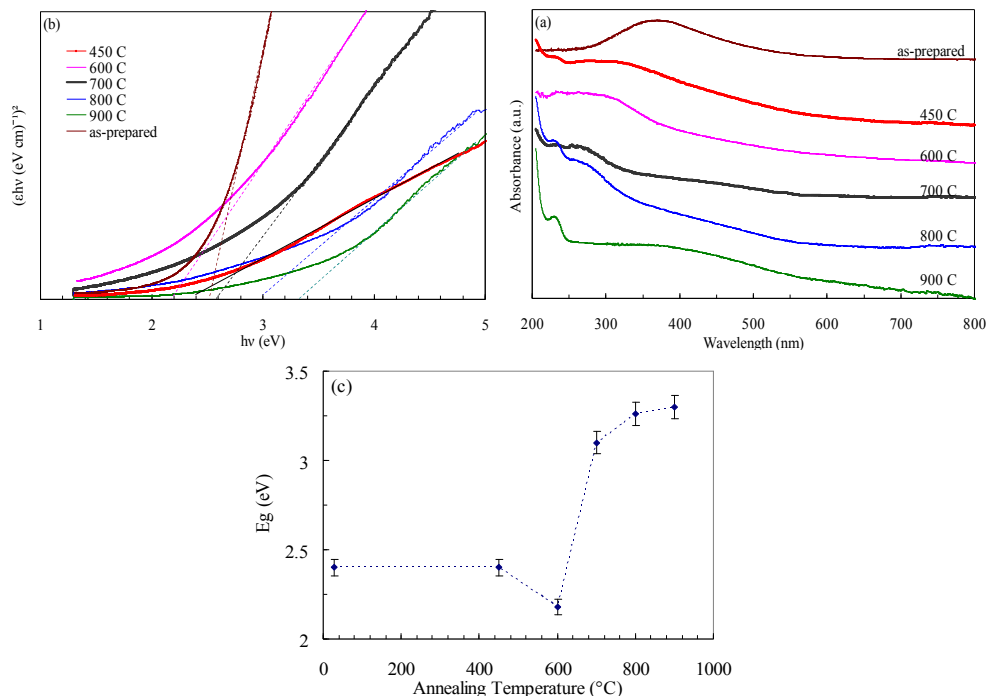
همچنین در پژوهشی دیگر مشخص شده است که اکسید گرافین احیا شده با نانوذرات اکسید روی برای تجزیه متیلن بازدهی قابل توجهی دارد [۷ و ۸].

یکی از فوتوکاتالیست‌های زیست سازگار و پرکاربرد، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است که گاف نواری اپتیکی آن حدود ۳/۲ الکترون ولت است [۹-۱۱]. فعالیت فوتوکاتالیستی در دی‌اکسید تیتانیوم با تولید اکسایتون انجام می‌شود و این مستلزم جذب نور و برانگیخته شدن الکترون است. گاف نواری اپتیکی بزرگ در دی‌اکسید تیتانیوم مانعی در جهت تولید اکسایتون از نور مرئی است. روش‌های مختلفی به منظور کاهش گاف نواری اپتیکی و به دنبال آن افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی ارائه شده است. آلابیدن این نانوذرات با عناصر مختلف، روشی است که در دهه گذشته به خوبی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲-۱۴]. در روش آلابیدن نانوذرات با عناصر دیگر معمولاً ساختار بلوری دست‌خوش تغییر می‌شود و عواملی مانند انباشت سطحی ناخالصی در سطح می‌تواند در ویژگی‌های آن تأثیر داشته باشد [۱۵، ۱۶]. اتصال نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به صفحات اکسید گرافین و احیای کنترل شده می‌تواند گاف نواری را تا حدودی کنترل کند و از این رو نانوذرات تثبیت شده صفحات اکسید گرافین و بررسی خواص آن چالش پیش روی بسیاری از محققان است [۱۷-۲۱].

در این مقاله اثر اتصال اکسید گرافین بر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از تخلیه قوس الکتریکی، ارائه می‌شود. بدین منظور ابتدا اکسید گرافیت به روش بهبود یافته هامرز سنتز شد و سپس توسط شوک مکانیکی به اکسید گرافین تبدیل شد. ورقه‌های اکسید گرافین به عنوان بستری مناسب به منظور تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی آن، مورد استفاده قرار گرفت [۲۲]. نمونه‌های آماده شده با روش‌های میکروسکوپی و طیف سنجی مشخصه‌یابی شد. نتایج نشان داد نمونه پخت شده در دمای ۶۰۰°C عملکرد فوتوکاتالیستی بهتری دارند و گاف نواری اپتیکی آن به دلیل احیای گرافین کمترین مقدار است.

۱. Photodegradation

۲. Rhodamine-B



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (a) جذب و (b) ترسیم تاک طیف اکسید گرافین آراسته شده با دی‌اکسید تیتانیوم در ناحیه مرئی-فرابنفش نمونه‌ها بلافاصله پس از ساخت و پخت شده در پنج دمای مختلف، (c) گاف نواری اپتیکی به دست آمده از ترسیم تاک نمونه‌های پخت شده برحسب دمای پخت.

فرابنفش استفاده شد. شکل ۱ قسمت (a) و (b) جذب مرئی-فرابنفش و ترسیم تاک^۱ اکسید گرافین آراسته شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد که در دماهای 450°C – 900°C پخت شده‌اند. مشاهده می‌شود با افزایش دمای پخت نمونه‌ها، شدت قلّه جذب آنها افزایش پیدا می‌کند که این امر می‌تواند ناشی از احیای اکسید گرافین به همراه تغییر فاز دی‌اکسید تیتانیوم از آناتاز به روتایل [۲۶]، در دماهای بالاتر از 600°C باشد. رفتار متفاوت نمونه پخت شده در دمای 900°C احتمالاً به دلیل تجزیه اکسید گرافین و به هم پیوستن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در این دما است. با ترسیم تاک داده‌های طیف سنجی مرئی-فرابنفش برای هر یک از نمودارهای جذب، گاف نواری اپتیکی نمونه‌های پخت شده مطابق شکل (c) در دماهای مختلف به دست می‌آید. نتایج در شکل (c) نشان می‌دهد گاف نواری اپتیکی نمونه پخت شده در دمای 600°C نسبت به سایر نمونه‌ها پایین‌تر است. با بالا

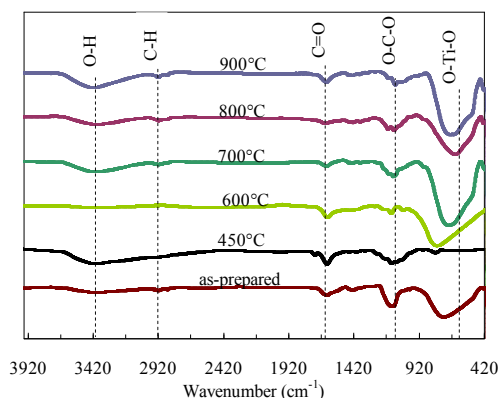
داده می‌شود و هر 30 دقیقه نمونه بردای انجام شده و در هر مرحله طیف جذب مرئی-فرابنفش آن ثبت می‌شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ FESEM TESCAN MIRA III تهیه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز با دستگاه TEM PHILIPS CM120 استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر ALPHA HELIOS اندازه‌گیری شد و طیف تبدیل فوریه فرسرخ با استفاده از دستگاه بیناب سنج NICOLET IS10 FTIR ثبت شد. طرح پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه XRD PHILIPPS PW1730 انجام شد. آنالیز فوتولومینسانس با استفاده از اسپکتروفلوریمتر RF5301-PC انجام شد.

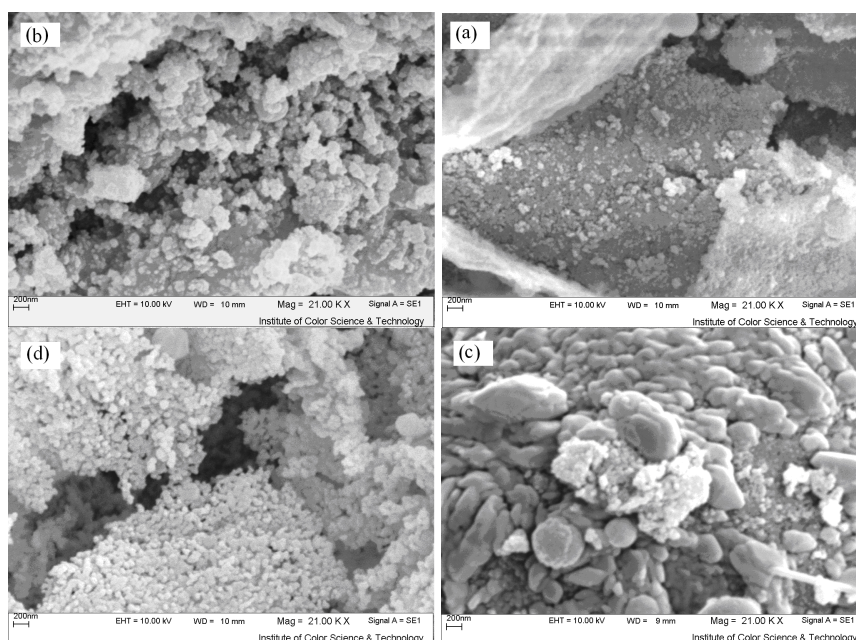
۳. بحث و نتایج

به منظور بررسی گاف اپتیکی نمونه‌ها از طیف سنجی مرئی-

۱. Tauc



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌های آماده شده بلافاصله پس از ساخت و کامپوزیت‌های پخت شده در دماهای 450°C تا 900°C .

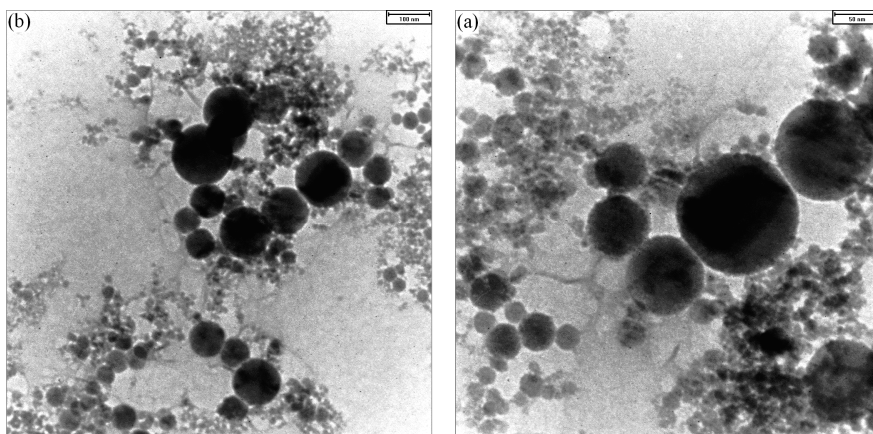


شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های پخت شده در دماهای (a) 600°C ، (b) 700°C ، (c) 800°C و (d) 900°C .

H و O-H در نمونه‌ها وجود دارد و این بیانگر وجود اکسید گرافین در نمونه‌های مورد بررسی است. همچنین قله مربوط به پیوند O-Ti-O نیز در عدد موج 817 cm^{-1} مشاهده می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهد قله مربوط به پیوندهای Ti با O در اثر افزایش دمای پخت به سمت عدد موج‌های کمتر جابه‌جا می‌شوند و شدت قله‌های C-O، C-O-C با افزایش دمای پخت کاهش می‌یابد که نشان دهنده احیای جزئی اکسید گرافین است. شکل (a) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از اکسید

رفتن دمای پخت گاف نواری اپتیکی بیشتر می‌شود که احتمالاً ناشی از مجاله و حل شدن گرافین به همراه بزرگ‌تر شدن اندازه نانو ذرات باشد.

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است ارتعاشات کششی O-H، C-H، C=O، C=C، C-O، C-O-C در عدد موج‌های 1077 ، 1401 ، 1628 ، 1733 ، 2922 و 3422 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. داده‌های طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ نشان می‌دهند که گروه‌های عاملی O=C، O-C-O، C-



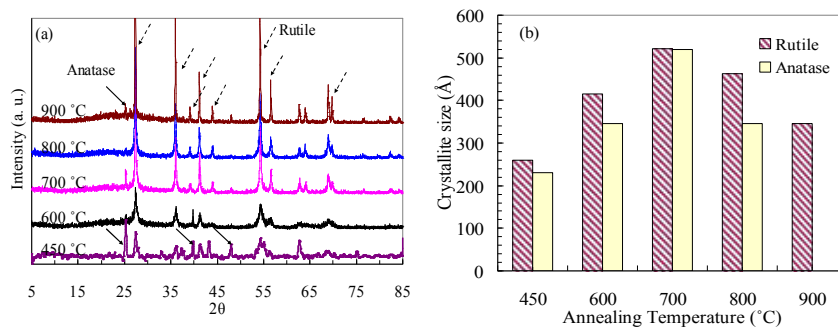
شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از کامپوزیت سنتز شده در دو مقیاس مختلف (a) ۵۰ نانومتر و (b) ۱۰۰ نانومتر، چروکیدگی‌ها مربوط به اکسید گرافین است.

به منظور تعیین اندازه نانو ذرات و کامپوزیت تشکیل شده از آن تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز تهیه شد (شکل ۴). چروکیدگی‌های مشاهده شده در تصویر مربوط به اکسید گرافین و ذرات کروی مربوط به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان دهنده تثبیت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم روی اکسید گرافین است و بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که ابعاد ذرات کروی شکل کمتر از ۵۰ نانومتر است.

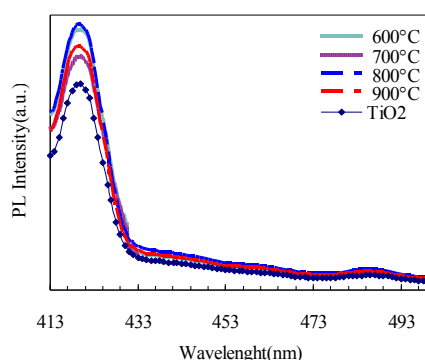
شکل ۵ طیف پراش پرتو ایکس از نمونه‌های پخت شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود پخت نمونه‌ها در دمای بیشتر از ۴۵۰°C موجب کم شدن شدت قله‌های مربوط به فاز آاناتاز می‌شود و فاز غالب نانوذرات فاز روتایل است. این در حالی است که نمونه پخت شده در دمای ۴۵۰°C دارای فاز غالب آاناتاز است. همچنین پهنای قله‌ها که بیانگر اندازه بلورک‌ها طبق رابطه دبی-شرر است با افزایش دما بیشتر می‌شود که بیانگر تک بلور شدن و چسبیدن نانوذرات به یکدیگر در دماهای بالا است. شکل ۵ قسمت (b) نتایج محاسبه اندازه بلورک‌ها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود اندازه بلورک‌های مربوط به فاز آاناتاز همواره کوچک‌تر از روتایل است.

طیف‌سنجی فوتولومینسانس با تحریک توسط لیزر ۴۰۰ nm انجام شد. داده‌های این طیف‌سنجی در شکل ۶ نشان می‌دهد که

گرافین آراسته با نانوذرات اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد که در دمای ۶۰۰°C پخت شده‌اند. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود نانوذرات روی صفحات قرار گرفته‌اند اما کاملاً بلوری نشده و نیز شکل کروی پیدا نکرده‌اند. در نمونه پخت شده در دمای ۷۰۰°C مشاهده می‌کنیم که کامپوزیت یکنواخت‌تر و ترکیب نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با صفحات اکسید گرافین بهتر صورت گرفته است (شکل ۳(b)). در این تصویر نیز اندازه درشت ذرات و کلوخه شدن آنها ناشی از به هم چسبیدن ذرات در این دما است. در تصویر مربوط به نمونه پخت شده در دمای ۸۰۰°C کروی شدن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم مشاهده می‌شود (شکل ۳(c)). این امر ناشی از بلوری شدن ساختار دی‌اکسید تیتانیوم در ۸۰۰°C است. در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پخت شده در دمای ۹۰۰°C (شکل ۳(d)) بارزترین نکته تخلخل بالای صفحات تشکیل شده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم است که می‌تواند ناشی از تجزیه ساختار اکسید گرافین در این دما و پیدا کردن ساختار بلوری نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم دانست. این مشاهدات در توافق با گزارش‌های قبلی است و اکسید گرافین در دماهای بالا در زمان طولانی تجزیه شده و از بین می‌رود. با وجود این ترکیبات کربنی در نانو ذرات باقی مانده است و این با نتایج مشخصه‌یابی تبدیل فوریه فروسرخ که وجود اکسید گرافین در نمونه را نشان می‌دهد سازگاری دارد.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (a) طیف‌های پراش پرتو ایکس دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده روی اکسید گرافین پخت شده در دماهای ۴۵۰ تا ۹۰۰°C (b) اندازه بلورک‌های دی‌اکسید تیتانیوم در دوفاز آاناتاز و روتایل با استفاده از رابطه دبی-شرر.



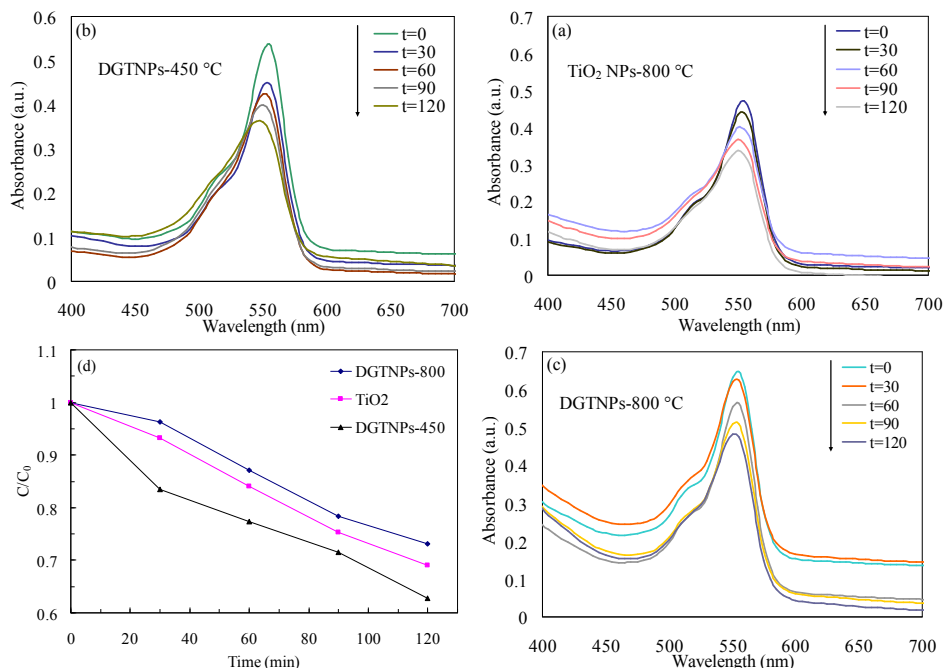
شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف‌سنجی فوتولومینسانس نمونه‌های پخت شده در دماهای ۹۰۰°C، ۸۰۰°C، ۷۰۰°C، ۶۰۰°C و ۴۵۰°C.

به منظور سنجیدن خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تولید شده از آزمون تخریب نوری رنگ استفاده شد [۱۹، ۲۷]. در آزمون تخریب نوری الکترون‌های ماده فوتوکاتالیست با تاباندن نور بر انگیخته می‌شوند و با ترکیبات رنگدانه واکنش داده و پیوندهای آنها را می‌شکنند و بدین ترتیب باعث تخریب ساختار رنگ می‌شوند. با گذشت زمان پیوندهای بیشتری از ترکیبات رنگ تخریب می‌شود و رنگ محلول روشن‌تر می‌شود که با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش کمی‌سازی شده است [۲۸]. نتایج نشان می‌دهد فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های آماده شده در دمای ۴۵۰°C بهتر از نانوذرات تثبیت نشده است.

۴. نتیجه‌گیری

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به وسیله قوس الکتریکی روی ورقه‌های اکسید گرافین، که به روش شیمیایی تهیه شده بودند، تثبیت شدند. نتایج نشان داد که کمترین گاف نواری اپتیکی با

تمام نمونه‌ها در طول موج ۴۲۱ nm تحریک می‌شوند. همچنین با مقایسه شدت فوتولومینسانس نمونه‌ها در می‌یابیم که نمونه پخت شده در دمای ۸۰۰°C دارای بیشترین شدت و نمونه‌های پخت شده در دمای ۹۰۰°C و ۷۰۰°C و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب دارای شدت فوتولومینسانس بیشتری هستند. همچنین نمونه‌های پخت شده در ۶۰۰°C و ۸۰۰°C دارای بیشترین شدت هستند که احتمالاً ناشی از بیشتر شدن فرایند جذب نور به دلیل ترک اتم‌های اکسیژن در این نمونه‌ها است. پایین بودن شدت فوتولومینسانس در نمونه‌ی پخت شده در ۹۰۰°C در مقایسه با نمونه‌های دیگر را می‌توان به تجزیه اکسید گرافین و تشکیل ساختار کامپوزیت و همچنین به هم پیوستن ذرات در دماهای بالا و تشکیل کپه‌ای از مواد نسبت داد. نفوذ کربن داخل نانوذرات می‌تواند ترازهای تله‌ای ایجاد کند و در نتیجه نرخ باز ترکیب در نمونه و به دنبال آن شدت فوتولومینسانس را کاهش دهد.



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (a) تا (c) پروفایل زمانی طیف مرئی - فرابنفش تجزیه رنگ رودامین - بی در سه نمونه مختلف، (d) مقایسه سرعت تخریب رودامین - بی با نانومواد پخت شده در دماهای ۴۵۰ و ۸۰۰°C با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت نشده.

گرافین پخت شده در دمای ۴۵۰ °C بهتر از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم است.

تشکر و تصدیق

این پژوهش توسط صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (بنیاد ملی علم ایران) توسط طرح شماره ۹۴۸۰۹۲۶۲ حمایت مالی شده است.

مقدار ۲/۲ الکترون ولت مربوط به دمای پخت ۶۰۰°C است. همچنین نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد ساختار بلوری نانوذرات مخلوطی از فاز آنتاز و روتایل بوده و اندازه بلورک‌های مربوط به فاز آنتاز همواره کوچک‌تر از روتایل است. نتایج طیف سنجی فوتولومینسانس نشان داد نمونه‌های پخت شده در ۶۰۰ و ۸۰۰ °C دارای بیشترین شدت هستند. همچنین آزمون تخریب نوری رنگ رودامین بی نشان داد عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات تثبیت شده روی ورقه اکسید

مراجع

1. W Gao, "The Chemistry Of Graphene Oxide", Graphene oxide: Springer (2015) 61.
2. S Wang, P K Ang, Z Wang, A L L Tang, J T L Thong, and K P Loh, *Nano letters* **10** 1 (2009) 92.
3. S C O'Hern, C A Stewart, M S H Boutilier, J-C Idrobo, S Bhaviripudi, and S K Das, *et al.*, *ACS Nano*. **6** 11 (2012) 10130.
4. Y Zhu, S Murali, M D Stoller, K J Ganesh, W Cai, and P J Ferreira, *et al.*, *Science* **332** 6037 (2011) 1537.
5. MLdo Pereira, D Grasseschi, and H E Toma, *Energy & Fuels* **32** (2018) 2673.
6. W Liu, T Du, Q Ru, S Zuo, and C Yao, *Nanotechnology*
7. S Chinnusamy, R Kaur, A Bokare, and F Erogbogbo *MRS Communications* **8** (2018) 137.
8. M Jabeen, M Ishaq, W Song, L Xu, I Maqsood, and Q Deng, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **6** 4 (2017) M36.
9. V Subramanian, E Wolf, and P V Kamat, *The Journal of Physical Chemistry B* **105** 46 (2001) 11439.
10. J Yu, X Zhao, and Q Zhao, *Thin Solid Films* **379** (1-2) (2000) 7.
11. J-G Yu, H-G Yu, B Cheng, X-J Zhao, J-C Yu, W K Ho, *The Journal of Physical Chemistry B* **107** 50 (2003)

for *Environmental Engineering* **3** 1 (2018) 5.

21. M Safarpour, A Khataee, and V Vatanpour, *Separation and Purification Technology* **140** (2015) 32.
22. X Zheng, H Yu, S Yue, R Xing, Q Zhang, and Y Liu, *et al., Int J Electrochem Sci.* **13** (2018) 1.
23. WS Hummers and R E Offeman, *J Am Chem Soc.* **80** (1958) 1339.
24. R Aram and R Rasuli, *Iranian Journal of Physics Research* **16** 1 (2016)19.
۲۴. ر آرام و ر رسولی، مجله پژوهش فیزیک ایران ۱۶ ۱۹ (۱۳۹۵).
25. A A Ashkarran, M Kavianipour, S M Aghigh, S A A Afshar, S Saviz, and A I Zad, *Journal of Cluster Science* **21** 4 (2010) 753.
26. K Kusdianto, D Jiang, M Kubo, and M Shimada, *Materials Research Bulletin* **97** (2018) 497.
27. C Perez Leon, L Kador, B Peng, and M Thelakkat, *The Journal of Physical Chemistry B* **110** 17 (2006) 8723.
28. V Stengl, D Popelkova, and P Vlacil, *The Journal of Physical Chemistry C* **115** 51 (2011) 25209.
- 13871.
12. A-W Xu, Y Gao, and H-Q Liu, *Journal of Catalysis.* **207** 2 (2002) 151.
13. S Sakthivel, M V Shankar, M Palanichamy, B Arabindoo, D W Bahnemann, and V Murugesan, *Water Research* **38** 13 (2004) 3001.
14. S Klosek and D Raftery, *The Journal of Physical Chemistry B* **105** 14 (2001) 2815.
15. C Adan and A Bahamonde, M Fernandez-Garcia, and A Martinez-Arias, *Applied Catalysis B: Environmental* **72** (1-2) (2007) 11.
16. AJ Atanacio, T Bak, and J Nowotny, *ACS Applied Materials & Interfaces* **4** 12 (2012) 6626.
17. X Niu, W Yan, H Zhao, and J Yang, *Applied Surface Science* **440** (2018) 804.
18. E Adineh and R Rasuli, *Applied Physics A* **120** 4 (2015) 1587.
19. F Hosseini, R Rasuli, and V Jafarian, *Journal of Physics D: Applied Physics* **51** 14 (2018) 145403.
20. S Ghasemi, A Esfandiari, SR Setayesh, A Habibi-Yangjeh, and M Gholami, *Applied Catalysis A General* **462** (2013) 82.